

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-231779

(43)公開日 平成6年(1994)8月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	8821-4K		
C 0 8 J 5/04	C E W	7310-4F		
	1 0 1	9267-4F		
H 0 1 M 8/10		8821-4K		

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-34142

(22)出願日 平成5年(1993)1月29日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 田村 正之

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 實方 清成

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 樋口 義明

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型の燃料電池

(57)【要約】

【目的】低い電気抵抗及び大きい機械的強度を有する高性能の固体高分子電解質を用いた高性能の固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

【構成】フィブリル状、織布状又は不織布状のフルオロカーボン重合体補強されたスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を固体高分子電解質とする固体高分子電解質とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィブリル状、織布状、又は不織布状のフルオロカーボン重合体補強材で補強されたスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を固体高分子電解質とする固体高分子電解質型の燃料電池。

【請求項2】 フルオロカーボン重合体補強材とスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体との割合が0.1/99.9～50/50（重量比）である請求項1の固体高分子電解質型の燃料電池。

【請求項3】 フルオロカーボン重合体補強材が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシビニルエーテル、又はポリテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンからなる請求項1又は2の固体高分子電解質型の燃料電池。

【請求項4】 スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体が、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{(OCF}_2\text{CFX)}_n-\text{O}_q-$ (CF_2) $_n-\text{A}$ （式中 $m=0\sim 3$, $n=0\sim 12$, $q=0$ 又は 1 , $X=\text{F}$ 又は CF_3 , $\text{A}=\text{スルホン酸型官能基}$ ）との共重合体である請求項1、2又は3の固体高分子電解質型の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年プロトン伝導性の高分子膜を電解質として用いる燃料電池（固体高分子電解質型燃料電池）の研究が進んでいる。固体高分子電解質型燃料電池は、低温で作動し出力密度が高く小型化が可能であるという特徴を有し、車載用電源等の用途に対し有力視されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本用途に用いられる高分子膜は、通常厚さ100～200 μm のプロトン伝導性イオン交換膜が用いられ、特にスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜が基本特性に優れ広く検討されている。しかし、現在提案されている陽イオン交換膜の電気抵抗は、より高出力密度の電池を得る観点から必ずしも十分に低いとは言えない。

【0004】 陽イオン交換膜の電気抵抗を低減する方法としてはスルホン酸基濃度の増加と膜厚の低減があるが、スルホン酸基濃度の著しい増加は膜の機械的強度を低下させたり、長期運転において膜がクリープし易くなり耐久性を低下させるなどの問題点が生じる。一方膜厚の低減は膜の機械的強度を低下させたり、更にガス拡散電極との接合等の加工性・取扱い性を低下させるなどの問題点が生じる。

【0005】 上記の問題点を解決する方法として、スル

ホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体のフィルムとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の多孔体との複合陽イオン交換膜が提案された。（マーク・W. バーブルッジら、AIChE ジャーナル、1992,38,93）が、膜厚は薄くできるものの多孔体状のPTFEでは膜の電気抵抗が十分に低下しないことがわかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体の陽イオン交換膜を固体高分子電解質とする燃料電池であって、上記陽イオン交換膜がフィブリル状、織布状、又は不織布状のパーフルオロカーボン重合体で補強された陽イオン交換膜である固体高分子電解質型燃料電池を提供するものである。

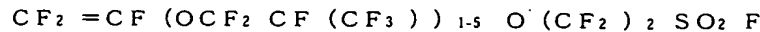
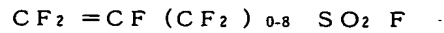
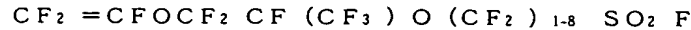
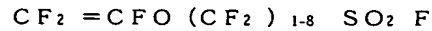
【0007】 本発明において補強材として用いられるフルオロカーボン重合体としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシビニルエーテルの如きパーフルオロオレフィンの単独又は共重合体が例示される。その具体例としてはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン（FEP）、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピルビニルエーテル（PFPA）、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール、ポリパーフルオロブチルビニルエーテルなどが挙げられるが、特にPTFE、FEP又はPFPAなどのパーフルオロカーボン重合体が特性上好ましい。

【0008】 かかる重合体は、フィブリル状、織布状、又は不織布状の形態でスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜の補強材とされる。これらの形態は文献で知られたPTFE多孔体と比較して陽イオン交換膜への混入の割合が任意に選定可能であること及び補強材の開孔率を高めても補強効果が高く電気抵抗の上昇が低いこと、更に寸法安定性に優れていること等の利点を有する。なかでも、フィブリル状の補強材は、性能改善上特に好ましい。

【0009】 上記補強材の陽イオン交換膜への適用方法は特に限定されず、例えば、陽イオン交換膜を構成するスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の溶液、又は分散液を、シート状の補強材に含浸させた後乾燥、造膜を行うキャスト法や、陽イオン交換膜を構成するスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体フィルムとシート状の補強材とを熱溶解により成形する方法等も採用される。熱溶解による成形法としては平板プレス、真空プレス等のバッチ法や連続ロールプレス法等の連続法が挙げられる。また、補強材がフィブリル状の場合は、陽イオン交換膜を構成するスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体とPTFEのファインパウダーを混合した後

押し出し成膜する方法等が採用される。

【0010】本発明に用いられるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体としては、従来より公知の重合体が広く採用される。一般式 $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{OCF}_2 \text{CFX})_m - \text{O}_q - (\text{CF}_2)_n - \text{A}$ (式中 $m=0\sim 3$ 、 $n=0\sim 12$ 、 $q=0$ 又は 1 、 $X=\text{F}$ 又は CF_3 、 $\text{A}=\text{スルホン酸型官能基}$) で表されるフルオロビニル化合物と



などが挙げられる。かかるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体中のスルホン酸基の濃度、即ちイオン交換容量としては $0.5\sim 2.0$ ミリ当量/g 乾燥樹脂、更には $0.7\sim 1.6$ ミリ当量/g 乾燥樹脂の範囲が好ましい。イオン交換容量がこの範囲より低い場合には膜の電気抵抗が大きくなり、一方高い場合には膜の機械的強度が十分でない。

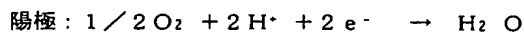
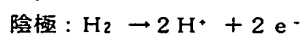
【0012】補強材として用いられるフルオロカーボン重合体とスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体との混合の割合は $0.1/99.9\sim 50/50$ (重量比)、更には $0.5/99.5\sim 40/60$ (重量比) の範囲が好ましい。補強材の割合がこの範囲より大きい場合は膜抵抗が上昇し、一方小さい場合は補強効果が現れない。

【0013】補強されたスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜は通常の既知の手法に従ってその表面にガス拡散電極を密着させ、次いで集電体を取りつけ燃料電池として組み立てられる。

【0014】ガス拡散電極は通常白金触媒微粒子を担持させた導電性のカーボンブラック粉末をポリテトラフルオロエチレンなどの疎水性樹脂結着材で保持させた多孔質体のシートよりなるが、該多孔質体はスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体と該重合体で被覆された微粒子を含んでいてもよい。ガス拡散電極とスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体とは加熱プレス法等により密着される。

【0015】集電体には燃料ガス又は酸化剤ガスの通路となる溝が形成された導電性カーボン板等が用いられる。

【0016】水素ガス燃料電池では陽極側に水素ガスが供給され陰極側には酸素或いは空気が供給され、次の反応により化学エネルギーが電気エネルギーに変換される。



【0017】

【実施例】

実施例1

特開平2-88645号公報に記載されている方法に準

テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、又はパーフルオロアルコキシビニルエーテルの如きパーフルオロオレフィンとの共重合体が例示される。

【0011】上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、

抛し、イオン交換容量 1.1 ミリ当量/g 乾燥樹脂の $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2 \text{CFCF}_3) \text{O}(\text{CF}_2)_2 \text{SO}_2$

Fとテトラフルオロエチレンとの共重合体に、本共重合体の1重量%のPTFE製のフィブリルを混合した後、 220°C で押し出し製膜し、厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムを得た。 220°C でロールを用いて、共重合体と共重合体との間にポリテトラフルオロエチレンにより構成される織布を貼合わせ積層した後、ジメチルスルホキシド30重量%と苛性カリ15重量%との混合水溶液中で加水分解を行い、水洗した後1Nの塩酸に 25°C 、24時間該膜を浸漬した。得られた陽イオン交換膜について

(ミューレン式引裂き強度試験装置を用いて)引裂き強度(押し出し方向と平行な場合)を測定したところ、引裂き強度は 65g であった。

【0018】比較例1

実施例1で用いたのと同じ共重合体にPTFE製フィブリルを混入せずに 220°C で押し出し製膜し、厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムを得た後、実施例1と同様な処理を施して得られる陽イオン交換膜の引裂き強度を測定したところ 25g であった。

【0019】実施例2

実施例1で得られたフィブリルによって補強された陽イオン交換膜の燃料電池特性を評価した。白金触媒微粒子を担持させたカーボンブラック粉末にポリテトラフルオロエチレンを混入し、ロールプレスを用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のシート状のガス拡散電極を作製した。上記2枚のガス拡散電極の間に上記陽イオン交換膜を挿入し平板熱プレス機を用いて積層することにより膜電極接合体を作製した。膜電極接合体の白金触媒量は膜面積 cm^2 あたり 1mg であった。次に膜電極接合体をチタン製の集電体、PTFE製のガス供給室、ヒーターの順番ではさみ、有効膜面積 9cm^2 の燃料電池を組み上げた。セルの温度を 80°C に保ち、正極に酸素、負極に水素をそれぞれ5気圧で供給した時の電流密度に対する端子電圧を測定したところ電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 、セル電圧 0.60V であった。

【0020】比較例2

比較例1で製造された補強されていない陽イオン交換膜に対し、実施例2と同様な方法により燃料電池を組み上

げた後、同様な条件下で電流密度に対する端子電圧を測定したところ電流密度 1 A/cm^2 、セル電圧 0.60 V であった。

【0021】上記の結果からわかるように、実施例1の陽イオン交換膜は、比較例1の膜に比べて大きい引裂き強度を有するにもかかわらず、略同一の燃料電池を保持

できることがわかった。

【0022】

【発明の効果】従来膜にない低い電気抵抗と高い機械的強度を有する補強陽イオン交換膜を固体高分子電解質とすることにより、高性能の固体高分子電解質型燃料電池が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 三宅 晴久

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内